

Studies on the Circular Dichroism of the Anion Radicals and Dianions of Biaryls. (ビアリアル類のアニオンラジカルおよびジアニオンの円偏光二色性に関する研究)

著者	伊藤 攻
号	351
発行年	1973
URL	http://hdl.handle.net/10097/23715

氏名・(本籍)	い 伊	とう 藤	いさむ 攻
学 位 の 種 類	理	学	博 士
学 位 記 番 号	理 博 第	3 5 1	号
学位授与年月日	昭和 4 8 年 3 月 2 7 日		
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当		
研究科専門課程	東北大学大学院理学研究科 (博士課程)化学第二専攻修了		
学 位 論 文 題 目	Studies on the Circular Dichroism of the Anion Radicals and Dianions of Biaryls. (ビアリール類のアニオンラジカルおよびジアニオンの 円偏光二色性に関する研究)		
論文審査委員	(主査) 教 授 簇野 昌弘	教 授 磯部 太郎 教 授 小泉 正夫	

論 文 目 次

第 1 章	序 論
第 2 章	ビアリール類のアニオンラジカルおよびジアニオンの円偏光二色性の理論
第 3 章	2,2'-ジメチル-1,1'-ビアントリルのアニオンラジカルおよびジアニオン
第 4 章	2,2'-ジメチル-1,1'-ビナフチルのアニオンラジカル
第 5 章	実 験
第 6 章	結 論

論文内容要旨

第1章 序 論

芳香族炭化水素のイオンラジカル種は化学反応の中間体としても重要なものであるが単離することができず、その構造や性質を解明することは非常に困難である。最近、分光学の発達に伴ないイオンラジカル種の研究は電子スペクトルおよび電子スピン共鳴 (ESR) の測定によって行なわれるようになったが、その対象となるものは簡単な平面構造をもつものに限られていた。一方、円偏光二色性 (CD) は有機分子や錯塩の立体化学の研究にきわめて有効であることが数多く報告されている。そこで、CDを非平面性のビアリール類のような複雑な構造をもつイオンラジカルの研究に応用すれば、これらイオンラジカル種の電子状態や立体構造に関する多くの知見が得られると期待される。

非平面性ビアリールをアルカリ金属で還元すると次のような3種類のアニオン種の生成が考えられる。

- (1) 付加された1個の電子が両方の芳香族環に非局在しているアニオンラジカル。
- (2) 付加された1個の電子が片方の芳香族環に局在し、他方の芳香族環は中性分子のままでいる局在アニオンラジカル。
- (3) 2個の電子が各々1個ずつ芳香族環に付加したジアニオン。

上記3種類のアニオン種のCDの符号および強度の理論式を導き、2,2'-ジメチル-1,1'-ビアントリル (DMBA) のアニオンラジカル (局在アニオンラジカル)、DMBAのジアニオンおよび2,2'-ジメチル-1,1'-ビナフチル (DMBN) アニオンラジカル (非局在アニオンラジカル) のCDスペクトルの解析を行なった。

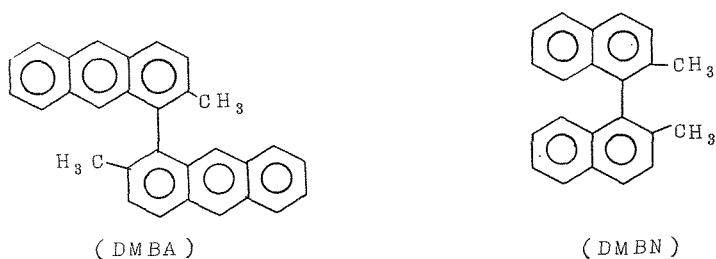


図 1

第2章 ビアリール類のアニオンラジカルおよびジアニオンの円偏光二色性の理論

非平面性ビアリール類の非局在アニオンラジカル種の電子状態はビアリールを構成している芳香族

環のアニオンラジカルの電子状態が2個の芳香族環間の相互作用により2つの状態に分裂したものと記述できる。分裂の旋光強度(R)および遷移モーメント(M)は次式で表わすことができることを示した。シス型るとき

$$R_{-,+} = \pm (\pi \bar{\nu} / 2) \mu_1 \cdot R_{02} \times \mu_2 \quad (1)$$

$$\tan^2(\alpha/2) = (M_{-,+} / M_{-,-}) \quad (2)$$

トランス型るとき

$$R_{+,+} = \pm (\pi \bar{\nu} / 2) \mu_1 \cdot R_{02} \times \mu_2 \quad (3)$$

$$\tan^2(\alpha/2) = (M_{+,-} / M_{+,+}) \quad (4)$$

ここで μ , $\bar{\nu}$ は構成芳香族環アニオンラジカルの長軸遷移の遷移モーメントおよび遷移エネルギーで、 R_{02} は1,1'結合の中心から μ_2 の中心への距離ベクトル、 α はdihedral angleである。式(1)~(4)から分裂した吸収帯のCDの符号や α の値を求めることができる。

また、局在アニオンラジカルの旋光強度は非縮退系の分子励起子理論を適用して求めることができることを示した。構成芳香族環のアニオンラジカルに由来する遷移の旋光強度(R_{AP})は

$$R_{AP} = - (2\pi / C) (V_{AN} \nu_{AP} \nu_{NP} / \hbar (\nu_{NP}^2 - \nu_{AP}^2)) (R_N - R_A) \cdot (\mu_{NP} \times \mu_{AP}) \quad (5)$$

で与えられる。ここでA, Nはアニオンラジカル部および中性分子部を表わし、Pは遷移の方向を示す。 V_{AN} を双極子-双極子相互作用エネルギーで近似するとCDの符号を求めることができる。

ジアニオンおよび中性分子の旋光強度は縮退系の分子励起子理論を適用して次式で与えられることを示した。

$$R_{0,\pm} = \pm \pi \bar{\nu} M_1 \cdot R_{02} \times \mu_2 \quad (6)$$

$$\tan^2(\alpha/2) = (M_{0,+} / M_{0,-}) \quad (7)$$

第3章 2, 2'-ジメチル-1, 1'-ビアントリルのアニオンラジカルおよびジアニオン

(R)-DMBAの中性分子のCDおよび吸収スペクトルは式(6)および(7)を用いて解析でき、 α は約 100° と求められた。ジメトキシエタン(DME)中、Li金属で還元すると図2のスペクトルを得る。2-メチルアントラセン(MA)アニオンラジカルの吸収およびHSRスペクトルDMBAの吸収およびESRスペクトルと比較からDMBAアニオンラジカルは局在アニオンラジカルであると同定できる。(R)-体に対しては、局在アニオンラジカルの式(4)から、MAアニオンラジカルの長軸遷移に由来する吸収帯には負のCD、MAアニオンラジカルの短軸遷移に由来する吸収帯には正のCD符号が期待される。したがって、図2において負のCDを示す吸収帯Ⅰ、ⅢおよびⅤはMAアニオンラジカルの長軸遷移に由来する吸収帯であり、正のCDを示す吸収帯ⅡおよびⅣはMAアニオンラジカルの短軸遷移に由来する吸収帯であると帰属した。ガンマ線照射により生成したDMBAアニオンラジカルのCDおよび吸収スペクトルとLi還元によるスペクトル(図2)との比較からLi還元で生成したアニオンラジカルは中性分子のdihedral angleとほぼ同じ構造であると推定した。

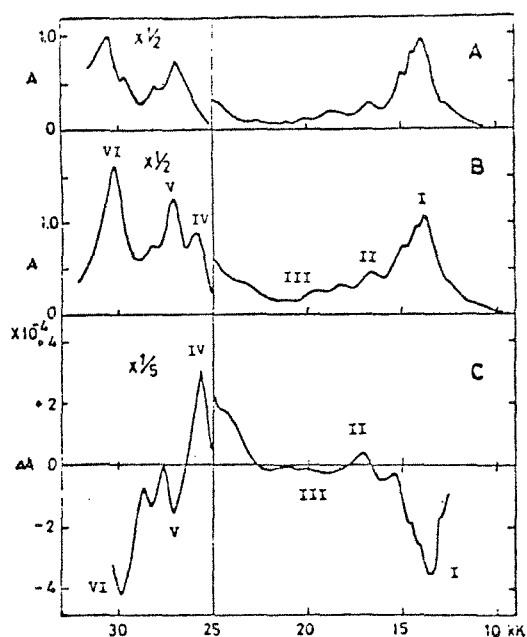


図2 (A) ; MA アニオンラジカルの吸収スペクトル。

(B) ; (R)-DMBA アニオンラジカルの吸収およびCDスペクトル

さらにLiと接触させるとジアニオンが生成する。吸収スペクトルにはほとんど変化は観測されないがCDスペクトルは顕著に変化する(図3)。(R)-体に対して、ジアニオンの式(6)からMAアニオンラジカルの長軸遷移の分裂した吸収帯には低波数側から負、正のCDが期待される。

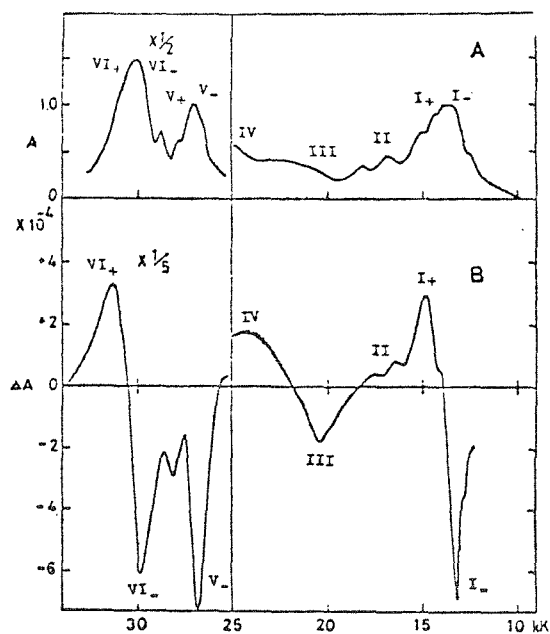


図3 (R)-DMBA ジアニオンの吸収(A)およびCD(B)スペクトル。

M A アニオンラジカルの短軸遷移に由来する吸収帯には正の C D が期待される。したがって、図 3 において吸収帯 I- と I+, および VI- と VI+ は M A アニオンラジカルの長軸遷移の分裂対と帰属でき、負の C D 帯 V- も正の成分が他の C D 帯と重なり隠されているが M A アニオンラジカルの長軸遷移の分裂対と考えられる。吸収帯 II および IV は正の C D 帯を示すことから M A アニオンラジカルの短軸遷移に由来する吸収帯と帰属した。式 (7) に分裂対の吸収強度比 (I- / I+) または (VI- / VI+) を代入すると dihedral angle は約 100° と求まり、中性分子およびアニオンラジカルとほぼ同じ構造であることを明らかとなった。

第 4 章 2, 2'-ジメチル-1, 1'-ビナフゼルのアニオンラジカル

D M B N のアニオンラジカルは“自由イオン”またな弱いイオン対が生成するような条件下では吸収スペクトルは 2-メチルナフタリン (M N) アニオンラジカルに比べて複雑な吸収スペクトルを与える (図 4)。E S R スペクトルからこのような条件下では D M B N アニオンラジカルとして存在すると考えられる。

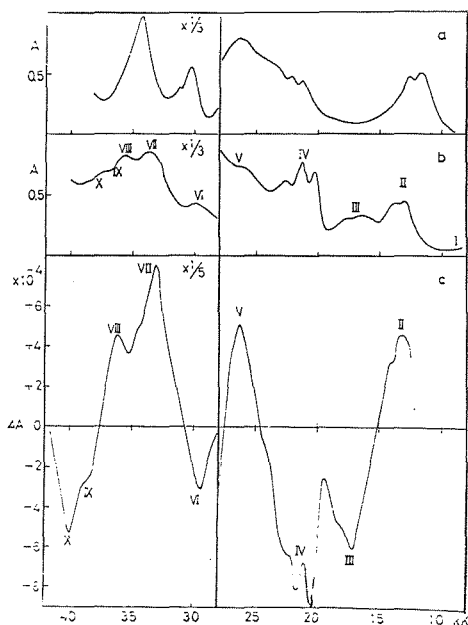


図 4 (a) ; M N アニオンラジカルの吸収スペクトル
(b)(c). (R) - D M B N アニオンラジカルの
吸収および E S R スペクトル

(R)-体に対しては、非局在アニオンラジカルの式 (1) および (3) から M N アニオンラジカルの長軸遷移の分裂対には低波数側から正、負の C D 符号を与えると期待される。図 4 において吸収帯 II と III, VII と VIII, および VIII と X はおのおの M N アニオンラジカルの長軸遷移の分裂対と帰属した。吸収帯 IV および VI は M N アニオンラジカルの短軸遷移に由来し、吸収帯 I は charge-resonance 帯、吸収帯 V は不純物による吸収帯と帰属した。

一方、強いイオン対が生成するような条件にすると、D M B N アニオンラジカルの C D および吸収スペクトルはいちじるしく変化する。吸収スペクトルのみでは非局在アニオンラジカルがトラン

ス型からシス型に変化したのか局在アニオンラジカルへ変化したのか判定できないがCDスペクトルの符号の変化は局在アニオンラジカルに対して期待される符号と一致する。非局在アニオンラジカルと局在アニオンラジカルとの比率は室温付近ではNaイオンに対してはMTHF < THF < DMEの順で非局在アニオンラジカルが増大する(THF; テトラヒドロフラン, MTHF; メチルテトラヒドロフラン)。この順は“自由イオン”または弱いイオン対の増大する順序と一致する。

ガンマ線照射により生成したDMBNの非局在アニオンラジカルのdihedral angleは式(2)から約80°と求まり、中性分子の溶液中でのdihedral angleと同じシス型であることを明らかにした。一方、Na金属還元により生成した非局在アニオンラジカルのdihedral angleは式(4)からトランス型で100°~110°と求まり、中性分子(α はシス型で約75°)とは構造が変化していることを明らかにした。

第5章 実 験

光学活性DMBAおよびDMBNの合成、アニオン種の生成法、低温におけるCDおよび吸収スペクトルの測定法を記述した。

第6章 結 論

DMBAのアニオンラジカル、DMBAのジアニオンおよびDMBNのアニオンラジカルの研究からビアリール類のアニオン種の研究にCDが有効な手段であることを明らかにした。特に、化学種の同定、吸収帯の帰属、構造の決定、イオン対形成に関する知見がCDスペクトル測定により得られることが判明した。このようなCD測定が他のビアリール類のイオンラジカル種の研究ばかりでなく、その他の複雑な構造をもつ芳香族炭化水素のイオン種および不安定な反応中間体の研究にも応用可能であることが示唆された。

論文審査結果の要旨

伊藤攻提出の論文はビアリール類のアニオンラジカルおよびジアニオンの円偏光二色性に関する研究であり、6章より成り立つ。

芳香族炭化水素のイオンラジカル種は化学反応の中間体としても重要なものであるが単離が困難であり、その構造や性質について解明されていないことが多い。最近の分光学の進歩に伴ない、このようなイオンラジカル種の研究は電子スペクトルおよび電子スピン共鳴スペクトルの測定によって詳細に行なわれるようになったが、その対象となるものは簡単な平面構造をもつものに限定されている。

一方、円偏光二色性は有機分子、錯塩の立体化学にきわめて有効であり、円偏光二色性測定用分光器の進歩とともに、その研究分野は次第に拡大してきている。

伊藤はこの点に着目し、非平面性のビアリール類のような構造をもつイオンラジカル種の研究に円偏光二色性の測定を適用すれば、これらのイオンラジカル種の電子状態や立体化学に関する多くの知見がえられると期待し、二、三のビアリール類を光学分割し、これらのビアリール類のアニオンラジカルおよびアニオンの円偏光二色性を測定した。

第1章の序論に続き、第2章ではビアリール類のアニオンラジカルおよびアニオンの円偏光二色性の理論が簡単な分子励起子理論を用いて誘導された。この理論を用いて第3章において(R)-2,2-ジメチル-1,1-ビアントリルのアニオンラジカルおよびジアニオンの電子スペクトルの帰属を行なっている。ジメトキシエタン中リチウム金属で還元した場合(R)-2,2-ジメチル-1,1-ビアントリルのアニオンラジカルは電子が局在化したアニオンラジカルであると同定している。このアニオンラジカルは γ -線照射によっても生成する。このアニオンラジカルにおけるdihedral angleは中性の(R)-2,2-ジメチル-1,1-ビアントリルの場合とほぼ同じ角度であると推定した。さらに、リチウム金属と接触させるとジアニオンが生成し、アニオンラジカルの場合と同様に電子スペクトルの帰属がジアニオンについても行なわれた。第4章では(R)-2,2-ジメチル-1,1-ビナフチルのアニオンラジカルの解析がのべられている。この場合、非局在アニオンラジカルが生成する。

第2章で提示した理論と測定結果との対応から、電子スペクトルの詳細な解析を行なった。強い相互作用をもつイオン対が生成するような条件下では(R)-2,2-ジメチル-1,1-ビナフチルのアニオンラジカルでは円偏光二色性および吸収スペクトルはいちじるしく変化することを見出し、この現象を自由イオン対との間に平衡関係を仮定して論じている。

以上、伊藤攻の論文はビアリール類のアニオンラジカルおよびジアニオンの電子スペクトルの解析に円偏光二色性の測定が極めて有効であることを明らかにした最初の研究として注目すべきものである。この分野の物理化学の進歩に大きな貢献をなすものと期待される。

よって、審査員一同は伊藤攻提出の論文を理学博士の学位論文として合格と認めた。